

60 g  $(\text{Cl}.\text{CH}_2)_2\text{O}$  werden wie oben mit 50 g  $\text{SO}_3$  zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch wird nach den Angaben von Houben und Arnold im Vakuum destilliert, wobei durch Erwärmung die Reaktion zwischen den beiden Komponenten eintritt.

Es wurden erhalten: I. Bis  $30^\circ$  bei 28 mm Hg 6–8 g unveränderter Dichlordimethyläther; II. Eine Fraktion von  $40$ – $95^\circ$  bei 28 mm Hg (25 g); III. Eine Fraktion von  $91$ – $110^\circ$  bei 28 mm Hg (45 g); IV. Destillationsrückstand (25 g).

Die zweite Fraktion wird auf Eis ausgegossen, wobei sich unter heftigem Zischen 15 g wasser-unlösliches Öl abscheidet. In der wäßrigen Lösung konnten reichliche Mengen Schwefelsäure und Salzsäure nachgewiesen werden. Das Öl gab nach dem Waschen und Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei der Vakuum-Destillation: 8 g  $\text{Cl}.\text{CH}_2.\text{SO}_3.\text{Cl}$  vom Sdp.<sub>13</sub>  $49$ – $50^\circ$  und 5 g  $(\text{Cl}.\text{CH}_2)_2\text{SO}_4$  vom Sdp.<sub>13</sub>  $96$ – $97^\circ$ .

0.2219 g I. Frakt.: 0.3175 g  $\text{BaSO}_4$  (nach Carius).

$\text{CH}_2\text{O}_4\text{Cl}_2\text{S}$ . Ber. S 19.44. Gef. S 19.65.

0.2450 g II. Frakt.: 0.2967 g  $\text{BaSO}_4$  (nach Carius).

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4\text{Cl}_2\text{S}$ . Ber. S 16.42. Gef. S 16.63.

Die dritte Fraktion lieferte beim Aufgießen auf Eis ebenfalls in ca. 60-proz. Ausbeute ein schweres, wasser-unlösliches Öl, welches sich bei der neuerlichen Destillation im Vakuum unter starker  $\text{HCl}$ -Entwicklung schon bei einer Außentemperatur bis  $100^\circ$  völlig zersetzte. Ein zweiter Teil dieser Fraktion gab bei der Vakuum-Destillation ohne vorherige Behandlung mit Wasser geringe Mengen einer Fraktion von  $71$ – $77^\circ$  bei 15 mm Hg, welche sich mit Wasser zum Teil sehr lebhaft unter Bildung von  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zersetzte ( $\text{Cl}.\text{SO}_3\text{H}$ ) und geringe Mengen eines Öles abschied. Dieses dürfte in der Hauptmenge Chlormethyl-schwefelsäurechlorid sein. Eine Analyse konnte wegen der geringen Menge nicht durchgeführt werden.

Bei der weiteren Destillation im Vakuum erhält man in der Hauptmenge eine Fraktion von  $102$ – $120^\circ$ , die nach einiger Zeit in der Vorlage einen farblosen Krystallbrei abscheidet. Auch diese Produkte scheinen bei der Zersetzung des ursprünglichen Destillationsgutes zu entstehen. Hierfür sprechen das neuerliche Auftreten gasförmiger Zersetzungsprodukte, ferner mußte die Außentemperatur bis  $210^\circ$  gesteigert werden, um diese Fraktion von  $102$ – $120^\circ$  überzutreiben. Eine Verkohlungs des Kolbeninhaltes trat jedoch nicht ein. Die Aufklärung der hierbei gebildeten, Schwefelsäure und Halogen enthaltenden, ebenfalls sehr reaktionsfähigen Produkte ist noch nicht beendet.

IV. Im halbfesten, teilweise verkohlten Destillationsrückstand konnte nach dem Absaugen und Zersetzen der Säure mit Eiswasser, Waschen mit Alkohol und Umlösen aus Aceton Methylensulfat nachgewiesen werden.

Weitere Versuche haben wir im Gange; wir bitten, die Bearbeitung dieses Gebietes uns zu überlassen.

#### 406. Walter Hieber und Fritz Leutert: Zur Kenntnis der spezifischen Wirkung der Oximgruppe auf Metallsalze, I.: Reaktionen von Kobalt-, Nickel-, und Kupfersalzen mit Aldoximen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 21. September 1927.)

Die inneren Komplexsalze der Oxime sind seit ihrer Entdeckung durch Tschugaeff, Werner und Ley schon vielfach Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Infolge ihrer eigenartigen Reaktionen und anomalen Löslichkeits-Verhältnisse haben sie nicht nur in der analytischen Praxis eine hervorragende Bedeutung gewonnen, sondern es bietet darüber hinaus ein großes theoretisches Interesse, das spezifische Verhalten be-

stimmter Metalle gegenüber Oximen systematisch näher zu ergründen. Von zahlreichen Arbeiten auf diesem Gebiet sei insbesondere die Untersuchung von Paneth und Thilo<sup>1)</sup> „Über Nickel-diacetyldioxim und seine Derivate in Beziehung zu den analogen Verbindungen des Kobalts und Kupfers“ hervorgehoben.

Bevor weitgehende theoretische Schlüsse über die tieferen Ursachen der spezifischen Reaktionen einzelner Metalle mit Oximen — letzten Endes im Zusammenhang mit dem Elektronenbau der betreffenden Elemente — gemacht werden, erscheint es von Wichtigkeit, das experimentelle Material in dieser Hinsicht zu erweitern. Dies ist um so mehr geboten, als es bisher überhaupt noch nicht einwandfrei möglich ist, die Konstitution zahlreicher Verbindungen dieser Art, z. B. der Metallsalze von Dioximen, zu verstehen<sup>2)</sup>.

In der vorliegenden Abhandlung soll vor allem gezeigt werden, daß bei der Erörterung dieses Problems stets drei Faktoren in gleicher Weise zu berücksichtigen sind: neben der Natur des betreffenden Metallsalzes spielen die spezielle Konstitution der organischen Komponente und auf Grund hiervon sterische Verhältnisse eine ausschlaggebende Rolle. Neben der Wahl verschiedener Metallsalze, aus naheliegenden Gründen zunächst von Kobalt, Nickel und Kupfer, wurde daher systematisch die Oxim-Komponente verändert, und zwar wurden, im Unterschied von den meisten bisherigen Untersuchungen, Substanzen herangezogen, die lediglich nur eine Oximgruppe enthalten, so daß die Möglichkeit zur Bildung innerer Komplexsalze (wie bei Dioximen, Isonitroso-ketonen, Acyloin-oximen u. a.) von vornherein ausgeschlossen war. Die auffallenden Reaktionen, die Aldoxime und Ketoxime allein schon mit Metallsalzen geben, sind noch kaum bekannt. Gerade diese Fälle bieten aber wegen des Fehlens anderer basischer oder saurer Gruppen am ehesten die Möglichkeit, die ganz offenbar bestehenden Besonderheiten der Oximgruppe als solcher gegenüber Metallsalzen zu prüfen.

#### Die Bedeutung der Affinitäts-Verhältnisse der Oximgruppe für Metallsalz-Reaktionen.

Die Möglichkeit, neutrale Moleküle an ein Metallsalz zu addieren, ist nach den Anschauungen von W. Biltz und Grimm<sup>3)</sup> von zwei Faktoren abhängig: von der Aufweitungsarbeit, die gegen die Gitter-Energie zu leisten ist, und von der Energie, die bei der Anlagerung der Addenden an die Kationen des geweiteten Gitters frei wird. Die letztere stellt direkt einen von physikalischen Einflüssen weitgehend befreiten, spezifischen Arbeitsbetrag, die „spezifische Affinität“ des betreffenden Addenden gegenüber dem Kation dar. — Im allgemeinen kann unter Vernachlässigung der Gitterkräfte die naheliegende Annahme gemacht werden, daß bei großer Stabilität der kristallisierten Phase auch die chemischen Kräfte erheblich sind<sup>4)</sup>. Diese Voraussetzung liegt auch der folgenden Betrachtung über Beständigkeit und

<sup>1)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. **147**, 196—216 [1925].

<sup>2)</sup> vergl. z. B. die Diskussion dieser Frage bei P. Pfeiffer, Organ. Molekülverbindungen, 2. Aufl., Stuttgart 1927, S. 257.

<sup>3)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. **145**, 63 [1925]; Naturwiss. **13**, 500 [1925].

<sup>4)</sup> Ausnahmen vergl. z. B. Dimroth, A. **438**, 85 [1924]; W. Hieber, A. **439**, 112 [1924].

Bildungs-Tendenz von Verbindungen der Metallsalze mit organischen Molekül-Komponenten zu Grunde.

Überblickt man nämlich das umfangreiche Material, so ergibt sich die Regel, daß Schwermetalle wie Co, Ni, Cu, Zn u. a. in erster Linie stabile Salzverbindungen mit Aminen geben, denen die Carbonyl- bzw. Alkohol-Verbindungen der Erdalkalisalze gegenüberstehen<sup>5)</sup>. Dies führt (in grober Annäherung) zu der allgemeinen Feststellung einer besonders ausgeprägten spezifischen Affinität gegenüber Amino-Stickstoff bei den Schwermetallen, während diejenige gegen den Sauerstoff von Alkoholen, Carbonylverbindungen usw. dagegen wesentlich zurücktritt; bei den Erdalkalien liegen gerade umgekehrte Verhältnisse vor.

In der Oximgruppe sind nun Sauerstoff und Stickstoff nebeneinander enthalten, und es kommen daher zunächst beide Atome als Additionszentren bei der Reaktion mit Metallsalzen in Betracht. Schwermetalle werden jedoch infolge ihrer besonderen spezifischen Affinität gegenüber Stickstoff diesen bevorzugt.

Bei Oximen ist außerdem die Basizität des N-Atoms bzw. dessen Fähigkeit zur Betätigung von Nebenvalezen, gegenüber derjenigen bei Ammoniak oder (primären) Aminen wesentlich abgeschwächt durch das (negative) Hydroxyl, das infolge seines ungesättigten Charakters die freien Affinitätsbeträge des Stickstoffs teilweise für sich beansprucht. Dies zeigt sich bereits in dem Verhalten von substituierten Aminen, wie Hydroxylamin selbst, Hydrazin, Phenyl-hydrazin, *o*-Phenylendiamin<sup>6)</sup> u. a. gegenüber Metallsalzen: durch die betreffenden Substituenten, OH, NH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH, *o*-H<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, wird das Additionsvermögen des Stickstoffs erheblich beeinträchtigt<sup>7)</sup>; die Tendenz zur Bildung beständiger Komplexe mit Metallsalzen ist im Vergleich zu Ammoniak oder primären Aminen sehr gering; Phenyl-hydrazin und *o*-Phenylendiamin besetzen außerdem gewöhnlich nur eine Koordinationsstelle.

Nur Metallsalze, die wie z. B. die Halogenide von Kobalt, Nickel und Kupfer relativ ausgeprägte spezifische Affinität zu N-haltigen Addenden und nicht zu große Gitter-Energie<sup>8)</sup> besitzen, kommen daher für die Anlagerung von Oximen in Betracht.

Dieselben Überlegungen wie für den Stickstoff der Oximgruppe gelten auch für den Sauerstoff, dessen freie Affinitätsbeträge durch den (elektronegativen) Stickstoff gleichfalls geschwächt sind<sup>9)</sup>; die beiden Atome N und O üben aufeinander eine ähnliche Wirkung aus (homöopolare Bindung!)<sup>10)</sup>. Dies hat weiterhin eine Lockerung der Bindung zwischen O und H zur Folge; der schwach saure Charakter der Oxime findet damit seine Erklärung.

In dem System (R)(R')C:N(OH) ist die Größe des freien Affinitätsbetrags am Stickstoff außerdem mitbedingt durch die chemische Natur der

<sup>5)</sup> Cl. Schließmann, Dissertat., Jena 1927. — Eine Veröffentlichung über diese Gesetzmäßigkeiten in anderem Zusammenhang ist geplant; vergl. a. Pfeiffer, *Organ. Molekülverbindungen*, Stuttgart 1927. <sup>6)</sup> Cl. Schließmann, l. c.

<sup>7)</sup> vergl. besonders auch die Additionsfähigkeit von Phenyl-hydrazonen, W. Hieber und F. Sonnecalb, A. 456, 94 [1927].

<sup>8)</sup> vergl. hierzu den Überblick von W. Biltz, *Ztschr. physikal. Chem.* 100, 52 [1922].

<sup>9)</sup> Bei Erdalkalisalzen kann möglicherweise noch eine Addition an den sehr schwach basischen Sauerstoff der Oxime stattfinden!

<sup>10)</sup> Beide Atome besitzen (ähnliche) Elektronen-Affinität und ein gemeinsames Elektronen-Paar; s. u. die Betrachtung nach Lewis.

Radikale R und R'. Ungesättigte, besonders elektronegative Reste beanspruchen das C-Atom stärker, und diese Wirkung pflanzt sich durch das Molekül fort. Sie verursacht eine weitere Abschwächung der Basizität des Oxim-Stickstoffs und schließlich — infolge der ebenfalls verstärkten Beanspruchung des Sauerstoffs — eine leichtere Abdissoziation des H-Atoms. Abnahme des basischen Charakters des N-Atoms und Zunahme der Acidität infolge von Substitution eines Oxims gehen somit Hand in Hand. Neben der Additionsfähigkeit der Oxime an Metallsalze (besonders solchen mit starken Säuren) kommt daher stets noch eine Bildung von Metall-Oxim-Salzen in Betracht<sup>11)</sup>; Oxime sind somit amphoter.

Im Sinne der elektronen-theoretischen Anschauungen von Lewis<sup>12)</sup> und Knorr<sup>13)</sup> lassen sich die Affinitätsverhältnisse der Oximgruppe besonders anschaulich zum Ausdruck bringen:

Die Anlagerungsfähigkeit des Stickstoffs in dem System  $\begin{array}{c} \text{R}' \\ \text{R} \end{array} \text{C}::\text{N}:\underset{\star}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\text{H}^{14})$  ist ver-

ursacht durch das Auftreten des „einsamen Elektronen-Paars“ (\*) am Stickstoff, das in das Elektronen-Gebäude eines Metalls eingreifen kann. Befindet sich am Stickstoff eine negative Gruppe OH (d. h. eine solche mit größerer Elektronen-Affinität), so hat dies eine Verschiebung der Elektronen-Hülle nach diesem Substituenten hin und damit auch von vornherein eine festere Bindung des freien Elektronen-Paars am Stickstoff, d. h. eine Schwächung der Nebervalenz-Betätigung, zur Folge<sup>15)</sup>. Die Änderung der Säurestärke eines Oxims durch Substitution von R und R', die direkt auf die Valenz-Elektronen des C-Atoms und damit weiter auf den Stickstoff und Sauerstoff wirkt, findet ebenfalls im Sinne von Lewis eine einfache Erklärung<sup>16)</sup>: Die Verschiebung, die ein Substituent R auf die Hülle des C-Atoms verursacht, pflanzt sich durch das ganze Molekül (auf den Stickstoff und Sauerstoff) fort. — Die anomalen, häufig stark wechselnden Farben vergleichbarer Salzverbindungen von Oximen können als Folge einer durch die Nebervalenz-Betätigung des Stickstoffs gegen das Metall verursachten Verzerrung bzw. Lockerung des Elektronen-Gebäudes des N-Atoms (bzw. der Oxim-Komponente überhaupt) gedeutet werden.

Die wechselnden Affinitätsverhältnisse bei verschiedenen Oximen können somit in dem jeweiligen Verhalten bei der Reaktion mit ein und demselben Metallsalz charakteristisch zum Ausdruck kommen; andererseits läßt sich eine besondere spezifische Wirkung verschiedener Metallsalze einem bestimmten Oxim gegenüber voraussehen<sup>17)</sup>.

#### Überblick über das experimentelle Material.

Die Anlagerungsfähigkeit von Aldoximen an Metallsalze ist, wie die systematische Untersuchung zeigt, ganz allgemein ausgeprägt. Die

<sup>11)</sup> Dieselbe kann natürlich infolge des sehr schwach sauren Charakters des Oxims nur bei Reaktionen mit Salzen schwacher Säuren bzw. in alkalischer Lösung nachgewiesen werden.

<sup>12)</sup> „Die Valenz und der Bau der Atome und Moleküle“, G. N. Lewis, übersetzt von G. Wagner und H. Wolff (Samml. „Die Wissenschaft“, Bd. 77, Braunschweig 1927).

<sup>13)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. **129**, 109 [1923].

<sup>14)</sup> Jeder Punkt in dieser Strukturformel bezeichnet 1 Valenz-Elektron. Knorr schreibt in seinem dynamischen Modell für ein 2 Atomen gemeinsames Elektronen-Paar ein =.

<sup>15)</sup> I. c., S. 83, III, 149.

<sup>16)</sup> Über Änderung der Säure-Stärke durch Substitution s. I. c., S. 154. — Über den Einfluß der Konfiguration von Oximen auf die Säure-Stärke im Licht dieser Anschauungen s. S. 2302.

<sup>17)</sup> Wie z. B. Paneth in der erwähnten Abhandlung gezeigt hat.

Additionsprodukte der Halogenide von Kobalt, Nickel und Kupfer, die aus den alkoholischen Lösungen der wasser-freien Komponenten entstehen, besitzen in der Regel die Zusammensetzung  $\text{MeX}_2, 4 \text{ Aldoxim}$ , die des Kupfers enthalten jedoch gewöhnlich nur zwei Mol. Oxim. Die Verbindungen sind allerdings nicht sehr beständig, denn schon durch Wasser oder Ammoniak-Gas werden sie momentan zersetzt. Untersucht wurden insbesondere Acetaldoxim, Isobutyraldoxim, die beiden Benzaldoxime und Zimtaldoxime. Sowohl die aliphatischen wie die aromatischen Aldoxime verhalten sich in dieser Hinsicht gleich.

Die beiden isomeren Benzaldoxime geben bemerkenswerterweise identische Metallsalze, nur mit dem Unterschied, daß die Anlagerung beim  $\alpha$ -Benzaldoxim bedeutend langsamer erfolgt. Ebenso reagiert von den Zimtaldoximen nur die  $\beta$ -Form sofort. Hierbei spielen ganz offensichtlich sterische Einflüsse eine große Rolle, auf die später noch eingegangen wird (S. 2302).

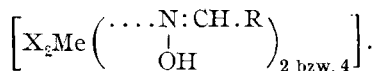
Die Substanzen zeigen auffallende anomale Eigenschaften: sie sind löslich in indifferenten Mitteln, wie Chloroform und Benzol. Man kann sie sogar aus diesen Agenzien darstellen, indem man z. B. zur Chloroform-Lösung des Oxims das betreffende, in Chloroform unlösliche Metallsalz hinzufügt, wobei dieses mit der für das Additionsprodukt typischen Farbe in Lösung geht.

In dem im ganzen recht ähnlichen Verhalten der Verbindungen zeigt sich, wie mit der Anlagerung der Oxim-Moleküle die individuellen Unterschiede der einzelnen Metallsalze verwischt werden. Dies beruht auf sehr ähnlichen Verhältnissen der Gitter-Energie bei diesen Additionsprodukten<sup>18)</sup>.

Um die Konstitution der Verbindungen zu ermitteln, wurden ihre Aceton- und Chloroform-Lösungen der Elektrolyse unterworfen. Dabei zeigten sich jedoch keine Veränderungen; erst nach Stunden scheiden sich an der Kathode in sehr geringer Menge ein flockiger Niederschlag, vermutlich von basischem Salz, und Spuren von Wasserstoff ab; an der Anode bildet sich wenig Chlor. Darnach tritt schließlich geringer Zerfall ein nach der Gleichung:  $\text{NiCl}_2, 4 \text{ CH}_3\text{.CH:N.OH} = [\text{Ni}(\text{CH}_3\text{.CH:N.OH})_4]^{++} + 2 \text{ Cl}^-$ . Das Kation zersetzt sich sekundär in  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{.CH:N.O})_2, 2 \text{ H}^+$  und freies Oxim; das Oxim-Metallsalz wird schließlich durch Spuren von Wasser hydrolysiert.

Molekulargewichts-Bestimmungen durch Gefrierpunkts-Erniedrigung in Äthylenbromid führten zu keinem einwandfreien Resultat, da sich die Verbindungen unter Abgabe von Oxim partiell zu zersetzen scheinen. Hierbei erfolgt jedoch keine Abscheidung von (im angewandten Mittel völlig unlöslichen) Metallsalz; es sind daher in der Lösung noch Additionsprodukte mit weniger als 4 Mol. Oxim anzunehmen.

Das Ergebnis der Elektrolyse, sowie bereits die anomalen Löslichkeitsverhältnisse, sprechen für die Nicht-Elektrolyt-Struktur der Additionsprodukte, entsprechend der Formel:



<sup>18)</sup> vergl. hierzu die unter sich sehr analogen Verhältnisse bei den Ammoniakaten der Li- und Ag-Halogenide.

Dieselbe Konstitution kommt unseres Erachtens auch den Nickel-<sup>19)</sup> und Kobalt-<sup>20)</sup>-chlorid-Verbindungen des Dimethyl-glyoxims zu, denn die von Paneth und Thilo festgestellte Veränderung bei der Elektrolyse ist doch wohl lediglich eine Folge der großen Bildungstendenz des sehr stabilen  $\text{Ni}(\text{DH})_2$ <sup>21)</sup>. Tatsächlich ergab auch die Elektrolyse der Kobaltverbindung  $\text{CoCl}_2, 2 \text{DH}_2$  in Aceton-Lösung ein negatives Resultat.

Die Bildung von Einlagerungsverbindungen mit Aldoximen ist von vornherein unwahrscheinlich; die geringe spezifische Affinität des Oxim-Stickstoffs spricht dagegen. Für derartige Addenden kommt im allgemeinen nur noch Anlagerung an Salze in Betracht, die bereits keine ausgeprägte Ionengitter-Struktur mehr besitzen; eine „Spreizung“ der Salz-Ionen kann hier nicht eintreten<sup>22)</sup>.

Die Abnahme der Koordinationszahl beim Kupfer entspricht schließlich einer allgemeineren Erfahrung und ist von Paneth bei den entsprechenden Salzverbindungen des Dimethyl-glyoxims ebenfalls festgestellt worden<sup>23)</sup>.

Im ganzen zeigt sich somit, daß Aldoxime noch ziemlich leicht Anlagerungsprodukte bilden. Der Oxim-Stickstoff ist zur Entwicklung von Nebenvalenzen noch relativ gut befähigt, wenn auch naturgemäß nicht mehr so stark wie der Stickstoff im Ammoniak oder in primären Aminen.

Entsprechend dieser ausgeprägten Basizität des Stickstoffs ist umgekehrt nur eine sehr schwache Tendenz zur Salzbildung zu erwarten. Sie kommt nur bei den Schwermetallsalzen schwacher Säuren oder in alkalischer Lösung in Betracht. Verbindungen, in denen ein Aldoxim die Rolle eines Säure-Restes spielt, konnten nur bei der Reaktion des Kupferacetats mit  $\alpha$ -Benzaldoxim<sup>24)</sup>, das infolge des Einflusses des negativen Phenyls (S. 2303) stärker sauren Charakter besitzt, isoliert werden. Hierbei handelt es sich jedoch nicht, wie in der Literatur erwähnt, um ein gewöhnliches „Kupfersalz“<sup>25)</sup>, vielmehr um sehr beständige Substanzen, die in Chloroform mit intensiv grüner Farbe löslich sind und neben Oxim noch Essigsäure enthalten. Gewöhnlich werden 1–1.25 Essigsäure-Reste im normalen Kupferacetat

<sup>19)</sup> Paneth und Thilo, l. c., S. 199.

<sup>20)</sup> Feigl und Rubinstein, A. 433, 183 [1923]. — Kobalt und Nickel besitzen dann die K.-Z. 6 in diesen Verbindungen, die indessen ziemlich beständig und in organischen Mitteln wenig oder nicht löslich sind. Die Hydrolyse bei der Verbindung  $\text{CoCl}_2, 2 \text{DH}_2$  spricht noch nicht für ihre Elektrolyt-Natur, ebensowenig die von Feigl angegebene Fällbarkeit des Chlors in ihrer alkoholischen Lösung, denn die Verbindung ist in Alkohol nicht unverändert löslich (die Lösung ist braun, die Substanz grün).

<sup>21)</sup>  $\text{DH} = \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{O} - \\ | \\ \text{H}_3\text{C} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH} \end{array}$  — Das  $\text{Ni}(\text{DH})_2$  kann eventuell auch primär nach

$\text{NiCl}_2, 2 \text{DH}_2 = \text{Ni}(\text{DH})_2 + 2 \text{HCl}$  entstehen; durch die elektrolytische Zersetzung des  $\text{HCl}$  wird das Gleichgewicht gestört. — Nur die geringe Bildungs-Tendenz von Metallsalzen der Aldoxime  $\text{Me}(\text{O} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{R})_2$  verursacht hiernach das negative Resultat bei den oben erwähnten Elektrolysen.

<sup>22)</sup> Ähnlich wie z. B. bei der Addition von  $\text{H}_2\text{S}$  an Metallhalogenide, W. Biltz, Naturwiss. 13, 504 [1925].

<sup>23)</sup> Die Tatsache, daß die Verbindung  $\text{CuCl}_2, 2 \text{DH}_2$ , s. l. c., S. 212, nicht existiert, fügt sich dieser Regel;  $\text{CuCl}_2$  vereinigt sich nur mit einem  $\text{DH}_2$ .

<sup>24)</sup> Über die entsprechende Reaktion mit dem  $\beta$ -Isomeren s. S. 2302 und 2309.

<sup>25)</sup> Die Angabe von Beck und Hase, A. 355, 31, 36 [1907], daß  $\alpha$ -Benzaldoxim nicht mit Kupferacetat reagiere, ist nicht richtig!

durch den Oxim-Rest ersetzt. Betätigt jeder Oxim- und Essigsäure-Rest noch je eine Nebervalenz, so besitzt bei mehrkerniger, komplexer Struktur jedes Cu-Atom die K.-Z. 4.

Beider Umsetzung der Metallchloride mit Benzaldoxim-natrium ließ sich bei Kupfer ein Produkt der annähernden Zusammensetzung:  $\text{Cu}(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  isolieren; dagegen entstehen mit Kobalt und Nickel keine definierbaren Substanzen. Acetaldoxim gibt, entsprechend seinem schwächer sauren Charakter (aliphatisches Oxim!), bei den analogen Reaktionen auch mit Kupfer keine einheitlichen salzartigen Verbindungen mehr. Hiernach ist von diesen drei Metallen das Kupfer relativ am meisten zur Salzbildung mit Aldoximen befähigt.

Die Bildungs-Tendenz von Schwermetallsalzen der Aldoxime kann nun durch Komplexbildung erhöht werden, wenn neben der Salzbildung zugleich eine energie-liefernde Anlagerungsreaktion einhergeht. So gelang es K. A. Hofmann<sup>26)</sup>, vom Formaldoxim in alkalischer Lösung beständige Verbindungen der Zusammensetzung  $[\text{Me}(\text{H}_2\text{C} : \text{N} \cdot \text{O})_6]\text{Na}_3$  zu isolieren. Dieselben bieten Interesse wegen ihrer intensiven Farben und des Auftretens besonders hoher Oxydationsstufen der betreffenden Metalle ( $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Mn}$  u. a.). Tatsächlich ließ sich zeigen, daß sich auch vom Acetaldoxim, Isobutyr- und Benzaldoxim derartige Komplexe ableiten, deren Existenz durch typische Farbreaktionen oder durch die Nicht-Fällbarkeit des Metallhydroxyds in der alkalischen Lösung nachgewiesen werden konnte<sup>27)</sup>.

#### Über die Bedeutung der Konfiguration der Oxime für ihre Metallsalz-Reaktionen.

Der Einfluß sterischer Verhältnisse auf die Metallsalz-Reaktionen der Oxime wurde bereits hervorgehoben (S. 2300). Von stereoisomeren Aldoximen verbinden sich nur die labilen  $\beta$ -Isomeren momentan mit Metallsalzen, wie es bei Additionsreaktionen normalerweise zu erwarten ist<sup>28)</sup>, während die  $\alpha$ -Formen zunächst ohne Einfluß sind. Da die entstehenden Additionsprodukte identisch sind, so kann das unterschiedliche Verhalten der Isomeren nur auf einer vorhergehenden Umlagerung (Zeitreaktion) der  $\alpha$ -Aldoxime in die  $\beta$ -Formen beruhen. In der Tat ergab die Aufspaltung der Salzverbindungen mit Benzaldoxim und Zimtaldoxim, daß dieselben stets die  $\beta$ -Isomeren als Komponenten enthalten.

Bereits W. J. Comstock<sup>29)</sup> hat dies bei Additionsprodukten von Aldoximen an Kupfer(I)-halogenide beobachtet und darauf sogar eine Darstellungsmethode für  $\beta$ -Aldoxime gegründet. Es gilt somit bei den Aldoximen die Regel, daß nur die  $\beta$ -Formen direkt Verbindungen mit Metallsalzen eingehen, und daß sich die  $\alpha$ -Oxime unter dem Einfluß von Metallsalzen umlagern.

$\beta$ -Oxime besitzen hiernach stärker basischen, d. h. zur Nebervalenz-Betätigung befähigten Stickstoff als die  $\alpha$ -Isomeren, und dies stimmt mit der allgemeinen Erfahrung über die gegenseitige Umwandlung der isomeren Aldoxime überein. So entsteht das stärker saure  $\alpha$ -Benzald-

<sup>26)</sup> K. A. Hofmann, B. **46**, 1457 [1913].

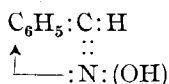
<sup>27)</sup> Eine besondere Untersuchung dieser eigenartigen Verbindungen, auf deren Existenz hiermit lediglich verwiesen werden soll, ist im Gang.

<sup>28)</sup> O. Dimroth, A. **438**, 89 [1924].

<sup>29)</sup> Comstock, Amer. chem. Journ. **19**, 488 [1897].

oxim<sup>30)</sup> mit Natronlauge aus der  $\beta$ -Form, während umgekehrt durch HCl die Umwandlung  $\alpha \rightarrow \beta$  erfolgt. Der stärker saure Charakter des  $\alpha$ -Benzaldoxims kommt ferner in der Reaktion mit Kupferacetat zum Ausdruck, indem gerade dieses Oxim die Essigsäure leichter zu verdrängen vermag als das  $\beta$ -Isomere, das hierbei noch basischere Produkte gibt.

Nach Meisenheimer<sup>31)</sup> sind nun die  $\alpha$ -Aldoxime im Gegensatz zur früheren Ansicht als *syn*-Wasserstoff-Formen zu betrachten, den  $\beta$ -Isomeren kommt die *anti*-Konfiguration zu. Die Unterschiede im basischen oder sauren Charakter der betreffenden Isomeren werden nun auf Grund hiervon leicht verständlich. Wenn der Oxim-Stickstoff bei Additionsreaktionen eine Nebenvalenz betätigt, so wird er damit zum Mittelpunkt eines (wenn auch nicht regulären) Tetraeders. Die Nebenvalenz kommt daher in der Richtung zur Wirkung, die dem Hydroxyl gerade entgegengesetzt ist<sup>32)</sup>. Im Sinne der eingangs entwickelten Anschauung über die Elektronen-Verteilung im Oxim-Rest ist es ohne weiteres möglich, daß in dem Schema der *syn*-Form das negative Phenyl infolge seiner Elektronen-Affinität bereits mehr oder weniger das benachbarte freie Elektronen-Paar am Oxim-Stickstoff (d. h. dessen Nebenvalenz) für sich beansprucht:



Diese Wirkung pflanzt sich auf die OH-Gruppe fort und begünstigt die Abdissoziation des Wasserstoffs. Bei der  $\beta$ -Form ist dagegen umgekehrt das freie Elektronen-Paar am Stickstoff einem solchen direkten Einfluß des Phenylrestes entzogen. — Auch die neue Auffassung von Meisenheimer<sup>33)</sup> über die Beckmannsche Umlagerung ist auf Grund der elektronen-theoretischen Anschauung gut verständlich.

Von besonderem Interesse ist es, den Einfluß sterischer Verhältnisse auf die Salzbildung bei Dioximen zu verfolgen. Nach der Regel von Tschugaeff<sup>34)</sup> geben nur  $\alpha$ -Dioxime innerkomplexe Metallsalze. Außerdem gibt auch  $\gamma$ -Benzil-dioxim ein sehr beständiges, normal zusammengesetzte Nickelsalz<sup>35)</sup>. Während früher die  $\alpha$ -Dioxime als *syn*-Formen betrachtet wurden, ist Meisenheimer<sup>36)</sup> der Ansicht, daß ihnen die *anti*-Konfiguration zukommt. Das Zustandekommen innerer Komplexe, für die gerade streng die Gesetzmäßigkeiten vom Ringschluß gelten, ist hiernach problematisch; dies würde zunächst am einfachsten mit der *amphi*-Konfiguration<sup>37)</sup> erklärt.

<sup>30)</sup> vergl. hierzu das kryoskopische Verhalten von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Benzaldoxim in Natronlauge: Goldschmidt und Röder, B. **28**, 2015 [1895].

<sup>31)</sup> A. **446**, 205 [1926].

<sup>32)</sup> B. **54**, 3211 [1921].

<sup>33)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. **46** 144 [1905]; B. **41**, 1678, 2226 [1908].

<sup>34)</sup> Attack, C. **1913**, II 1307.

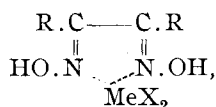
<sup>35)</sup> I. c. und B. **57**, 276 [1924].

<sup>36)</sup> Wie sie Hantzsch und Werner ursprünglich für  $\alpha$ -Dioxime angenommen haben. Innerkomplexbildung mit 6-Ring kann nach dem Schema  $\text{Me} \begin{array}{c} \text{O.N}=\text{C.R} \\ \diagdown \quad | \\ \text{N}=\text{C.R} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$

erfolgen. Nebenvalenzbindung am O kommt nicht in Frage.



Andererseits ließ sich zeigen, daß  $\alpha$ -Benzil-dioxim mit Kupferchlorid eine Verbindung  $\text{CuCl}_2$ , Benzil-dioxim gibt. Besetzt hier, wie es Paneth für Dimethyl-glyoxim annimmt, das Oxim zwei Koordinationsstellen:



so würde dies für die *anti*-Konfiguration desselben sprechen<sup>38)</sup>. Jedenfalls bedarf es noch einer bedeutenden Erweiterung des experimentellen Materials, bevor diese Fragen einwandfrei geklärt werden können<sup>39)</sup>.

Auch die Metallsalz-Reaktionen der Oximino-ketone im Zusammenhang mit ihrer Konfiguration sind noch ebenso unverständlich. Die Ansichten, die neuerdings<sup>40)</sup> hierüber ausgesprochen wurden, sind nicht stichhaltig. So kann die Nachbarstellung einer Carbonylgruppe (bzw. bei Dioximen einer zweiten Oximgruppe) nicht als Grundvoraussetzung für die Komplexsalz-Bildung überhaupt betrachtet werden, nachdem festgestellt ist, daß Monoxime für sich schon Metallsalz-Reaktionen eingehen. Durch den Ringschluß wird lediglich die spezifische Affinität der organischen Komponente gegenüber dem Metall wesentlich erhöht<sup>41)</sup>. Das Problem ist nur, wie überhaupt der Ringschluß zustande kommen kann<sup>42)</sup>.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Kupfersalzen von Acyloin-oximen<sup>43)</sup>, denen eine cyclische Konstitution mit 6-Ring zukommt. Die Annahme von Nebenvalenzen des Kupfers im Benzoin-oxim-kupfer zu den Phenylresten ist unbegründet, ganz abgesehen davon, daß dieselben räumlich nicht möglich sind. Die von Fall zu Fall verschiedene Stabilität solcher Kupfersalze ist durch die Natur der jeweils am Kohlenstoff befindlichen Reste und den damit bedingten Bindungsverhältnissen innerhalb des Moleküls (vergl. S. 2299) vollkommen erklärt.

### Beschreibung der Versuche.

#### A. Anlagerungsverbindungen mit Acetaldoxim.

Kobaltchlorid, 4 Acetaldoxim: Die Verbindung krystallisiert aus der alkoholischen Lösung der Komponenten, 2.4 g Kobaltchlorid-Hexahydrat und 2.4 g Oxim (mol. Verhältn. 1 : 4), in gut ausgebildeten, violettroten Prismen. Die Substanz löst sich in Wasser und Chloroform mit hellroter Farbe, die Lösungen in Alkohol, Aceton und Essigester sind blau. Alkalilagen zersetzen die Verbindung sofort.

0.1421 g Subst.: 0.0613 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1527 g Subst.: 0.1206 g  $\text{AgCl}$ .

4  $\text{CH}_3\text{.CH:N.OH}$ ,  $\text{CoCl}_2$ . Ber. Co 16.11, Cl 19.38. Gef. Co 16.41, Cl 19.52.

Die Verbindung des Kobaltbromids mit 4 Mol. Acetaldoxim entsteht in gleicher Weise.

0.1542 g Subst.: 0.0532 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.1666 g Subst.: 0.1382 g  $\text{AgBr}$ .

4  $\text{CH}_3\text{.CH:N.OH}$ ,  $\text{CoBr}_2$ . Ber. Co 12.96, Br 35.13. Gef. Co 13.12, Br 35.30.

<sup>38)</sup> Es ist aber auch möglich, daß hier und ebenso bei Dimethyl-glyoxim nur ein Stickstoff eine Nebenvalenz betätigt; die Verbindungen wären dann mit denen der Ketoxime (s. die auf S. 2310 folgende Arbeit) zu vergleichen.

<sup>39)</sup> vergl. hierzu auch: Pfeiffer, Organ. Molekülverbindungen, Stuttgart 1927, S. 257.

<sup>40)</sup> Th. W. J. Taylor, Journ. chem. Soc. London **1926**, 2818—2825 (C. **1927**, I 598).

<sup>41)</sup> Über Ringschluß und „spezifische Affinität“ wird noch Näheres mitgeteilt. — F. Sonneckalb, Dissertat., Jena 1927.

<sup>42)</sup> Ob z. B. Umlagerungen der isomeren Oxime überhaupt eintreten, wie sie hypothetisch (Anm. 40, l. c.) einfach angenommen werden, scheint noch kaum je untersucht.

<sup>43)</sup> Feigl, B. **58**, 2294 [1925]. — Über die Eignung des  $\alpha$ -Benzoin-oxims zur quantitativen Kupfer-Bestimmung vergl. auch C. **1926**, I 1460.

Nickelchlorid, 4 Acetaldoxim: Diese Substanz erhält man, wie die analoge Kobaltverbindung, beim Eindunsten der alkoholischen Lösung der Komponenten. Sie krystallisiert in schönen, hellblauen Prismen. Natronlauge zersetzt die wäßrige Lösung sehr rasch, in geringer Menge erzeugt sie zunächst eine grünlichblaue Färbung.

0.1157 g Sbst.: 0.0917 g Ni(DH)<sub>2</sub>. — 0.1009 g Sbst.: 0.0806 g AgCl.

4 CH<sub>3</sub>.CH:N.OH, NiCl<sub>2</sub>. Ber. Ni 16.04, Cl 19.39. Gef. Ni 16.10, Cl 19.76.

Zur Nickel-Bestimmung wurde mit Schwefelsäure abgeraucht und wie üblich mit Dimethyl-glyoxim gefällt.

Nickelbromid, 4 Acetaldoxim: Darstellung und Eigenschaften wie bei der vorigen Verbindung, die Substanz ist jedoch in Alkohol schwerer löslich und daher bequemer zu isolieren. Sie krystallisiert in grünlichblauen Prismen.

0.1418 g Sbst.: 0.0883 g Ni(DH)<sub>2</sub>. — 0.2680 g Sbst.: 0.2224 g AgBr.

4 CH<sub>3</sub>.CH:N.OH, NiBr<sub>2</sub>. Ber. Ni 12.96, Br 35.31. Gef. Ni 12.65, Br 35.32.

Kupferchlorid, 2 Acetaldoxim: Zu einer konz. alkoholischen Lösung von 2.4 g Kupferchlorid-Hexahydrat fügt man eine solche von 1.2 g Acetaldoxim (mol. Verhältn. 1:2). Nach kurzer Zeit krystallisiert die Verbindung in hellblauen, glimmer-artigen Blättchen aus. Man saugt ab und wäscht einige Male mit wenig Alkohol nach. Die Substanz ist leicht löslich in Wasser und Aceton, merklich löslich in Chloroform und Essigester, dagegen nur schwer in Alkohol, Äther und anderen Solvenzien. Alkalilaugen erzeugen in der wäßrigen Lösung der Verbindung eine kornblumen-blaue Färbung, erst beim Erhitzen tritt Zersetzung unter Abscheidung von Cu<sub>2</sub>O ein. Ammoniak und Ammoniumsulfid zersetzen sofort.

0.1923 g Sbst.: 0.0933 g CuCNS. — 0.1295 g Sbst.: 0.1478 g AgCl.

2 CH<sub>3</sub>.CH:N.OH, CuCl<sub>2</sub>. Ber. Cu 25.17, Cl 28.08. Gef. Cu 25.35, Cl 28.23.

### B. Verbindungen mit Isobutyraldoxim.

Kobaltchlorid, 4 Isobutyraldoxim: Fügt man zu einer alkohol. Lösung von 1.0 g Kobaltchlorid-Hexahydrat eine solche von 1.4 g Isobutyraldoxim (mol. Verhältn. 1:4), so fällt die Verbindung sofort als blaßroter, feinkrystalliner Niederschlag aus. Die Substanz ist luft-beständig. Sie ist wenig löslich in Alkohol mit blauer, viel mehr in Chloroform mit roter Farbe.

0.2413 g Sbst.: 0.0796 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.2020 g Sbst.: 8.38 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub>.

4 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH:N.OH, CoCl<sub>2</sub>. Ber. Co 12.44, Cl 14.93. Gef. Co 12.55, Cl 14.71.

Nickelchlorid, 4 Isobutyraldoxim: Darstellung und Eigenschaften sind analog wie bei der vorigen Verbindung. Hellblaues, mikrokristallines Pulver, das ebenso beständig wie das Kobaltsalz ist. Die Lösung in Chloroform ist blau.

0.2420 g Sbst.: 10.0 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub>.

4 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH:N.OH, NiCl<sub>2</sub>. Ber. Cl 14.97. Gef. Cl 14.65.

Kupferchlorid, 4 Isobutyraldoxim: Zu einer alkoholischen Lösung von 1.5 g Kupferchlorid-Hexahydrat gibt man eine solche von 2 g Isobutyraldoxim (mol. Verhältn. 1:4) im gleichen Lösungsmittel. Nach kurzer Zeit krystallisieren blaue Nadelchen aus, die abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen werden. Das Präparat ist nicht sehr beständig. Auch im

verschlossenen Gefäß zersetzt es sich nach wenigen Wochen. Es ist löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und anderen organischen Mitteln.

0.1373 g Subst.: 5.58 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

4 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·CH : N.OH, CuCl<sub>2</sub>. Ber. Cl 14.82. Gef. Cl 14.41.

### C. Additionsverbindungen mit Benzaldoxim.

Kobaltchlorid, 4 Benzaldoxim: Eine Lösung von 0.6 g Kobaltchlorid und 2.4 g  $\alpha$ -Benzaldoxim (mol. Verhältn. 1 : 4) in Alkohol wird bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet. Nach einigen Tagen haben sich rotbraune Krystalle gebildet, die abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen und (auf Filtrierpapier) getrocknet werden. Um die Verbindung zu reinigen, krystallisiert man sie aus wenig Chloroform um. Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff mit brauner Farbe, weniger leicht mit blauer Farbe (Zersetzung) in Alkohol, Aceton, Äther und anderen Solvenzien. Sie krystallisiert in rotbraunen, triklinen Prismen.

Die Darstellung nimmt einige Zeit in Anspruch, da Umwandlung in  $\beta$ -Benzaldoxim erfolgt, welches dann erst an Kobaltchlorid angelagert wird. Zur Identifizierung des Oxims wird die Verbindung mit Natronlauge verrieben, filtriert und aus dem Filtrat das Oxim durch Kohlendioxyd gefällt. Der Schmp. liegt bei 128°.

0.1072 g Subst.: 0.0266 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.1760 g Subst.: 5.79 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

4 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH : N.OH, CoCl<sub>2</sub>. Ber. Co 9.60, Cl 11.55. Gef. Co 9.42, Cl 11.66.

Die Verbindung Kobaltbromid, 4 Benzaldoxim gleicht in Darstellung und Eigenschaften der vorigen, aus Chloroform krystallisiert sie jedoch nicht ganz unzersetzt wieder aus.

0.1690 g Subst.: 0.0385 g CoSO<sub>4</sub>. — 0.1582 g Subst.: 4.51 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

4 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH : N.OH, CoBr<sub>2</sub>. Ber. Co 8.58, Br 22.73. Gef. Co 8.67, Br 22.78.

Nickelchlorid, 4 Benzaldoxim: Man löst 0.8 g Nickelchlorid-Hexahydrat und 1.6 g  $\alpha$ -Benzaldoxim (mol. Verhältn. 1 : 4) in Alkohol und dunstet vollständig zur Trockne ein. Die zurückbleibende, blaugrüne Krystallmasse, die noch viel gelbes Nickelchlorid enthält, wird mit wenig Alkohol behandelt, abgesaugt und getrocknet. Aus dem so erhaltenen Produkt wird die Verbindung durch Chloroform extrahiert und krystallisiert beim Verdunsten des Lösungsmittels in türkisgrünen, schiefen Prismen aus. Die Löslichkeiten sind ähnlich wie bei der vorigen Verbindung. Die Lösung in Chloroform ist intensiv grün.

0.2416 g Subst.: 7.96 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

4 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH : N.OH, NiCl<sub>2</sub>. Ber. Cl 11.55. Gef. Cl 11.68.

Nickelbromid, 4 Benzaldoxim: Darstellung und Eigenschaften sind ähnlich wie bei der vorigen Verbindung. Sie kann jedoch nicht mittels Chloroforms gereinigt werden, da sie daraus nicht unzersetzt krystallisiert. Es wird daher wiederholt mit wenig Alkohol unter Zusatz einer Spur Oxim abgedunstet und vor dem Filtrieren eventuell noch vorhandenes Nickelbromid durch Abschlämmen entfernt. Auf diese Weise erhält man das Präparat in großen, derben, blaugrünen Krystallen.

0.1769 g Subst.: 0.0721 g Ni(DH)<sub>2</sub><sup>44</sup>). — 0.2011 g Subst.: 0.1059 g AgBr<sup>44</sup>).

4 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH : N.OH, NiBr<sub>2</sub>. Ber. Ni 8.35, Br 22.74. Gef. Ni 8.26, Br 22.61.

<sup>44</sup>) Zur Nickel-Bestimmung wird die Substanz mit Kaliumpyrosulfat geschmolzen und wie üblich mit Dimethyl-glyoxim gefällt. Zur Halogen-Bestimmung wird die organische Substanz durch Glühen mit Soda im Platin-Tiegel zerstört.

Kupferchlorid und  $\alpha$ -Benzaldoxim: Fügt man zu einer alkohol. Lösung von Kupfer(II)-chlorid eine solche von  $\alpha$ -Benzaldoxim, so krystallisieren farblose Nadeln von  $\text{CuCl}_2$ , 2  $\beta$ -Benzaldoxim<sup>45)</sup>.

Die Beobachtung des Gefrierpunktes einer Oxim-Lösung in Äthylenbromid nach Zugabe von Kupfer(II)-chlorid ließ jedoch keinen Zweifel an der Existenz einer Verbindung  $\text{CuCl}_2$ , Benzaldoxim.

0.4912 g Oxim in 43.62 g Äthylenbromid:  $\Delta = 0.897^\circ$ . — Nach Zusatz von 0.2402 g Kupferchlorid:  $\Delta = 0.845^\circ$ .

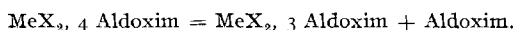
Die hierbei zunächst klare, grüne Lösung trübt sich nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stde., und es beginnt die Krystallisation kleiner, hellgrüner Nadeln, die bald die ganze Flüssigkeit erfüllen. Es wird abgesaugt und mit Äthylenbromid und Äther gewaschen. Die Substanz wurde als  $\text{CuCl}_2$ , 2  $\beta$ -Benzaldoxim identifiziert. Es geht also in der Lösung allmählich eine Umwandlung in das  $\beta$ -Oxim vor sich. Da hier kein Anlaß zur Reduktion vorliegt, krystallisiert die schwer lösliche Verbindung aus.

0.1074 g Sbst.: 0.0172 g Cu. — 0.1571 g Sbst.: 8.5 ccm  $n_{10}$ - $\text{AgNO}_3$ . — 0.1218 g Sbst.: 13.77 ccm  $n_{10}$ - $\text{KMnO}_4$ .

2  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{OH}$ ,  $\text{CuCl}_2$ . Ber. Cu 16.88, Cl 18.83, Oxim 64.29.

Gef. „ 16.43, „ 19.18, „ 65.24.

Molekulargewichts-Bestimmungen: Die Molekulargewichte der beschriebenen Additionsprodukte wurden durch Gefrierpunkts-Erniedrigung in Äthylenbromid ermittelt. Wie die folgende Tabelle zeigt, ergeben sich Werte, die viel kleiner sind, als die für die Verbindungen  $\text{MeX}_2$ , 4 Aldoxim berechneten. Demnach findet in der Lösung Dissoziation statt, z. B.:



Auch die Farbänderungen, die beim Lösen der Substanzen auftreten, weisen darauf hin.

Es wurden stets 20 ccm = 43.62 g Äthylenbromid angewandt. Zum Ausschluß von Feuchtigkeit wird ein sorgfältig getrockneter Luftstrom durch das Kryoskop geleitet.

Substanz	g	$\Delta$ ( $^\circ$ )	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber. für $\text{MeX}_2$ , 4 Aldoxim
$\text{CoCl}_2$ , 4 $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{OH}$ ..	0.0563	0.054	282	366.09
$\text{CoBr}_2$ , 4 $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{OH}$ .	0.1299	0.124	283.4	455
$\text{NiCl}_2$ , 4 $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{OH}$ ..	0.1093	0.09	328.5	365.8
$\text{CoCl}_2$ , 4 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{OH}$ .	0.1444	0.084	465	614.2
$\text{NiCl}_2$ , 4 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{OH}$ .	0.0997	0.067	402.5	613.88

#### D. Verbindungen mit $\beta$ -Zimtalldoxim.

Kobaltchlorid, 4  $\beta$ -Zimtalldoxim: Beim Versetzen einer absol.-alkohol. Lösung von 1 g Kobaltchlorid mit einer solchen von 4.8 g Zimtalldoxim (mol. Verhältn. 1:4) beginnt sofort die Krystallisation der Verbindung in kleinen, kugeligen Aggregaten. Nach Verdunstung des größeren Teiles des Lösungsmittels wird abgesaugt und mit Alkohol und Petroläther gewaschen. Unter dem Mikroskop kleine, rotbraune Sphärolithe. Die Substanz ist etwas löslich in fast allen organischen Mitteln.

0.3033 g Sbst.: 0.0252 g Co. — 0.1655 g Sbst.: 4.53 ccm  $n_{10}$ - $\text{AgNO}_3$ .  
4  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{N}\cdot\text{OH}$ ,  $\text{CoCl}_2$ . Ber. Co 8.21, Cl 9.88. Gef. Co 8.31, Cl 9.71.

<sup>45)</sup> Comstock, Amer. chem. Journ. **19**, 488.

Verwendet man bei der Darstellung an Stelle von  $\beta$ -Zimtaldoxim das  $\alpha$ -Isomere, so entsteht eine schmutzig blauviolette Lösung, ohne daß Krystall-Bildung eintritt. Erst nach wiederholtem Abdunsten mit Alkohol erhält man eine rotbraune Krystallmasse, die der aus  $\beta$ -Oxim dargestellten gleicht. Die Spaltung des Produktes durch Natronlauge und Identifizierung des erhaltenen Oxims durch den Schmelzpunkt ergab tatsächlich, daß eine Umwandlung der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Form eingetreten ist. Eine Tendenz zur Anlagerung von  $\alpha$ -Oxim ist somit nicht vorhanden.

Kupferchlorid, 2  $\beta$ -Zimtaldoxim: Diese Verbindung entsteht analog wie die vorige beim Zusammenfügen der alkohol. Lösungen der Komponenten, 1 g Kupferchlorid-Hexahydrat und 1.2 g Zimtaldoxim (mol. Verhältn. 1 : 2). Sie krystallisiert in kleinen, gelben, kugeligen Aggregaten und ist schwer löslich in allen organischen Mitteln.

0.3054 g Subst.: 0.0448 g Cu. — 0.2050 g Subst.: 9.35 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.  
2 C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>.CH : CH.CH : N.OH, CuCl<sub>2</sub>. Ber. Cu 14.87, Cl 16.55. Gef. Cu 14.60, Cl 16.17.

Die Elektrolysen der beschriebenen Additionsprodukte wurden in 2—3-proz. Chloroform- oder Aceton-Lösung in einem kleinen U-Rohr ausgeführt (Platin-Kathode und Kohlen-Anode in ca. 2 cm Abstand). Erst bei einer Spannung von 220 Volt traten nach Stunden geringe Veränderungen ein, indem die Lösung an der Kathode eine veränderte Farbe annimmt. Beim Eindunsten der Kathoden-Flüssigkeit erhält man einen sirup-artigen Rückstand, der aus uneinheitlichem, basischem Salz besteht. Die Verbindung CoCl<sub>2</sub>, 2 DH<sub>2</sub><sup>46)</sup> verhält sich ebenso bei der Elektrolyse ihrer Aceton-Lösung.

#### E. Salzartige Verbindungen mit Aldoximen.

$\alpha$ -Benzaldoxim und Kupferacetat: Kupferacetat in alkoholischer oder wäßriger Lösung oder in Chloroform-Suspension gibt auf Zusatz von  $\alpha$ -Benzaldoxim sofort Grünfärbung, die bei Gegenwart von Wasser in organische Mittel übergeht. Kobalt- oder Nickelacetat zeigen keine ähnlichen Erscheinungen.

3 g Kupferacetat und 2 g  $\alpha$ -Benzaldoxim werden in ca. 30 ccm Chloroform suspendiert und  $\frac{1}{2}$  Tag sich selbst überlassen. Dann erwärmt man noch kurze Zeit zum ganz schwachen Sieden und schüttelt im Scheidetrichter so oft mit frischem Wasser durch, als dieses noch eine Blaufärbung annimmt. Die dunkelgrüne Chloroform-Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet, im Vakuum (bei niedriger Temperatur<sup>47)</sup> soweit als möglich eingengt und mit trockenem Äther gefällt. Den flockigen, grünen Niederschlag filtriert man auf ein gewöhnliches Filter, wäscht mit absol. Äther und trocknet im Vakuum.

Auffallend ist die große Beständigkeit gegen Wasser. Wie die Analysen zeigen, enthalten die Substanzen auf 1 Atom Kupfer 1—1.25 Oxim-Reste.

0.1121 g Subst.: 0.0276 g Cu. — 0.1962 g Subst.: 0.0309 g Cu. — 0.1643 g Subst.: 4.78 ccm  $n_{10}$ -KOH. — 0.1000 g Subst.: 3.00 ccm  $n_{10}$ -KOH. — 0.1048 g Subst.: 11.2 ccm  $n_{10}$ -KMnO<sub>4</sub>. — 0.0930 g Subst.: 9.79 ccm  $n_{10}$ -KMnO<sub>4</sub>.

Cu<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>.CO.O)<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH : N.O)<sub>5</sub>. Ber. Cu 24.65, CH<sub>3</sub>.CO.O 17.16, Oxim<sup>48)</sup> 58.19.  
Cu(CH<sub>3</sub>.CO.O)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH : N.O). „ Cu 26.2, CH<sub>3</sub>.CO.O 24.32, Oxim 49.48.

Gef. Cu 24.62, 25.94, CH<sub>3</sub>.CO.O 17.17, 17.71, Oxim 64.15 (60.15), 63.2 (59.2).

<sup>46)</sup> Feigl, l. c.

<sup>47)</sup> Bei schwachem Erwärmen trat bei einem Versuch Explosion ein unter Entwicklung von Phosgen.

<sup>48)</sup> Die Oxim-Bestimmung wurde mit Ferri-alaun und KMnO<sub>4</sub> ausgeführt. Die Resultate sind jedoch nicht sehr genau und fallen, wie blinde Versuche mit Benzaldoxim ergaben, stets um ca. 4 % zu hoch aus. Der hiernach anzunehmende Oxim-Gehalt ist in Klammer beigelegt.

Bei der Elektrolyse der Chloroform-Lösung (Spannung 220 Volt) zeigte sich, daß, ähnlich wie bei Kolloiden, die ganze Substanzmenge allmählich zur Kathode wandert. Während die Lösung an der Anode nach mehreren Stunden nur noch geringe Mengen Substanz enthält, wird sie an der Kathode tief dunkelgrün, bis sich schließlich auf der Elektrode ein Niederschlag abscheidet.

Aus  $\beta$ -Benzaldoxim und Kupferacetat entsteht in alkohol. Lösung ein hellgrüner, flockiger Niederschlag. Nach Waschen mit Äther und Trocknen ergab die Analyse folgende Werte:

0.2087 g Sbst.: 0.0754 g CuO. — 0.1470 g Sbst.: 11.62 ccm  $n_{10}$ -KMnO<sub>4</sub>.  
Gef. Cu 28.86, Oxim 45.61.

Hieraus ergibt sich das Verhältnis: 1 Cu : 0.83 Oxim. Es tritt somit weniger Oxim an das Kupfer heran als bei dem analogen Versuch mit dem  $\alpha$ -Isomeren. Dies entspricht dem schwächer sauren Charakter des  $\beta$ -Benzaldoxims.

Benzaldoxim-natrium und Kupferchlorid: Man fügt zu einer alkohol. Lösung von 3 g Benzaldoxim-natrium eine solche von 2 g Kupferchlorid-Hexahydrat. Es fällt sofort ein grüner, flockiger Niederschlag aus, der jedoch Natriumchlorid enthält, das mit Wasser weggelöst wird. Man saugt ab und wäscht mit Alkohol und Äther. Die Substanz ist amorph und unlöslich in Wasser und allen organischen Mitteln.

0.2050 g Sbst.: 0.0798 g CuO. — 0.2209 g Sbst.: 0.0644 g Cu. — 0.2846 g Sbst.: 27.2 ccm  $n_{10}$ -KMnO<sub>4</sub>. — 0.1512 g Sbst.: 14.35 ccm  $n_{10}$ -KMnO<sub>4</sub>.  
Gef. Cu 31.04, 29.15, Oxim 57.85, 57.46.

Hieraus ergibt sich das Verhältnis 1 Cu : 1 Oxim.

Analoge Versuche mit Kobalt- und Nickelchlorid ergaben braune bzw. grüne uneinheitliche Pulver mit viel geringerem, stark schwankendem Oxim-Gehalt.

Schließlich konnte auch mit  $\beta$ -Zimtaldoxim und Kupferacetat in alkohol. Lösung eine Substanz erhalten werden, die nach der Analyse auf 1 Atom Kupfer 2 Oxim-Reste enthält.

0.1315 g Sbst.: 0.0290 g CuO.  
(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:CH.CH:N.O)<sub>2</sub>Cu. Ber. Cu 17.78. Gef. Cu 17.62.

Bei der Elektrolyse in 2-proz. Chloroform-Lösung zeigt sich ähnlich wie bei dem Versuch mit Benzaldoxim-Kupferacetat, daß der Hauptteil der Verbindung zur Kathode wandert und sich schließlich dort teilweise abscheidet.

#### F. Reaktionen, die auf der Bildung komplexer Metall-Oxim-Anionen beruhen.

Zu einer methylalkoholischen Lösung von Natriumhydroxyd wird eine geringe Menge Oxim und eine Spur Metallsalz hinzugefügt. Die Tabelle auf S. 2310 enthält die Farbreaktionen, die dabei auftreten. Versetzt man mit Chloroform und sodann mit Wasser, so geht die Farbe im allgemeinen leicht in das organische Mittel über. Die intensiven Braunfärbungen bei den Reaktionen mit Kobaltchlorid weisen auf Oxydation des Kobalts hin.

$\alpha$ -Benzaldoxim gibt, seinem stärker sauren Charakter entsprechend, bei dieser Reaktion in Chloroform einen unlöslichen Niederschlag, der vielleicht lediglich aus basischem Salz besteht (s. o.).

Oxim	Metallsalz	Farbe der Lösung
Acetaldoxim .....	{ $\text{CoCl}_2$ $\text{CuCl}_2$	tiefbraun olivgrün
Isobutyraldoxim ....	{ $\text{CoCl}_2$ $\text{CuCl}_2$	tiefbraun dunkelgrün
$\beta$ -Benzaldoxim .....	{ $\text{CoCl}_2$ $\text{CuCl}_2$	dunkelbrauner Niederschlag, löslich in $\text{CHCl}_3$ grüner Niederschlag, löslich in $\text{CHCl}_3$
$\beta$ -Zimtaldoxim .....	{ $\text{CoCl}_2$ $\text{CuCl}_2$	brauner Niederschlag, löslich in $\text{CHCl}_3$ grüner Niederschlag, wenig löslich in $\text{CHCl}_3$

Eine genauere Untersuchung der hier entstehenden Verbindungen ist im Gange.

#### Versuch mit $\alpha$ -Benzil-dioxim.

Kupferchlorid,  $\alpha$ -Benzil-dioxim: Man schüttelt eine alkohol. Lösung von 2 g Kupferchlorid ( $\text{CuCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ ) mit 1 g fein pulverisiertem  $\alpha$ -Benzil-dioxim. Nach 6–8 Stdn. filtriert man ab und krystallisiert den Rückstand aus Aceton um. Kleine, grüne Kryställchen, die sich leicht in Aceton, aber nur schwer in Alkohol, Chloroform und anderen Mitteln lösen.

0.2607 g Sbst.: 0.0414 g Cu. — 0.1757 g Sbst.: 8.54 ccn  $n_{10}^{\text{AgNO}_3}$ .

$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(:\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{C}(:\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CuCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Ber. Cu 15.48, Cl 17.27.

Gef. „ 15.88, „ 17.24.

Für die Unterstützung dieser Arbeit durch die Mittel der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und durch die Gesellschaft der Freunde der Universität Heidelberg sprechen wir unsern verbindlichsten Dank aus.

### 407. Walter Hieber und Fritz Leutert: Zur Kenntnis der spezifischen Wirkung der Oximgruppe auf Metallsalze, II.: Reaktionen von Ketoximen mit Metallsalzen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 8. Oktober 1927.)

Die wesentlichen Gesichtspunkte, unter denen die vorliegende Untersuchung unternommen wurde, sind bereits in der voranstehenden Mitteilung<sup>1)</sup> über Metallsalz-Verbindungen mit Aldoximen dargelegt worden. Um die besonders vom theoretischen Standpunkt aus interessierenden „spezifischen“ Metallsalz-Reaktionen mit Oximen näher zu ergründen, soll einerseits der sehr wesentliche Einfluß der Natur des betreffenden Metallsalzes untersucht werden, indem besonders die Halogenide des Kobalts, Nickels und Kupfers jeweils mit einem bestimmten Oxim zur Reaktion gelangen. Andererseits wird die Oxim-Komponente durch Substitution systematisch verändert, womit ein mehr oder minder starkes Hervortreten der sauren oder basischen Eigenschaften — entsprechend den früheren Betrachtungen über die Affinitäts-Verhältnisse der Oximgruppe — Hand in Hand geht. Bei Ketoximen ist so von vornherein je nach dem

<sup>1)</sup> B. 60, 2296 [1927].